

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-082078

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C30B 19/12
C23C 16/40
H01B 12/06
H01B 13/00

(21)Application number : 05-231707

(71)Applicant : KOKUSAI CHODENDO SANGYO
GIJUTSU KENKYU CENTER
NGK INSULATORS LTD
SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE
CO LTD
ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1993

(72)Inventor : YOSHIDA MANABU
NAKAMOTO TAKAO
HIRABAYASHI IZUMI
YAMADA YOUJI
SHIOBARA TORU
TANAKA SHOJI(54) RARE-EARTH METAL OXIDE SUPERCONDUCTING SINGLE CRYSTAL FILM AND ITS
PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a superconducting single crystal film having excellent crystallinity and large thickness by depositing a molten liquid containing rare earth metal, Ba, Cu and O components on a substrate having a specific polycrystalline intermediate layer and forming a crystal film layer on the sub strate.

CONSTITUTION: A substrate having a polycrystalline intermediate layer is prepared beforehand. One of the crystal axes of the crystal of the polycrystalline intermediate layer is oriented perpendicular to the substrate plane and the other two axes are oriented in the substrate plane. This superconducting single crystal has a composition expressed by the formula $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE is Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Ga, Dy, Ho, Er or Yb; (x) is 0-1). This single crystal, film having a thickness of $0.5\text{--}500\mu\text{m}$ is deposited on the substrate from a molten liquid containing rare earth metal, Ba, Cu and O components at a liquid temperature of $900\text{--}1100^\circ\text{ C}$.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82078

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl.⁶

C 30 B 19/12

Z A A

Z A A

Z A A

C 23 C 16/40

H 01 B 12/06

7244-5G

565 D 7244-5G

13/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 0 L (全 5 頁)

F I

技術表示箇所

(21) 出願番号 特願平5-231707

(71) 出願人 391004481

(22) 出願日 平成5年(1993)9月17日

財团法人国際超電導産業技術研究センター
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発
ビル6階

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

(71) 出願人 000002255

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

昭和電線電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

最終頁に綴 <

(54) [発明の名称] 希土類系酸化物超電導体単結晶膜及びその製造方法

(57) [要約]

【目的】 結晶性に優れ、且つその厚みが比較的大きな希土類系酸化物超電導体の単結晶膜及びその製造方法を提供する。

【構成】 RE_YB_{a2}Cu₃O_{7-x}の組成を有し、このRE_YB_{a2}Cu₃O_{7-x}のc軸が基板面に垂直に配向し、且つa及びb軸が基板面と平行な方向に配向した多結晶質中間層を、基板上に形成する。この中間層付きの基板を用い、液相からRE_YB_{a2}Cu₃O_{7-x}を析出させ、単結晶膜を得る。膜厚が約0.5~500μmのRE_YB_{a2}Cu₃O_{7-x}単結晶膜である。

【特許請求の範囲】
【請求項1】 次式
 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$
 (式中の RE は、 Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、
 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb のうちの少なくとも1種、 X は、 $O \sim 1$ を示す。) で表される希土類系酸化物超電導体の単結晶膜を製造するに当たり、
 上記 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ の組成を有し、この $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶の結晶軸の一つが基板面に垂直に配向し、且つ他の2つの結晶軸が基板面内において面内配向した多結晶中間層、を有する基板を用い、
 上記単結晶膜を、 RE 、 Ba 、 Cu 及び O 成分を含有する融液から上記基板上に析出させ成膜することを特徴とする希土類系酸化物超電導体単結晶膜の製造方法。

【請求項2】 上記融液の温度が $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶のc軸が基板面に垂直に配向し、且つa軸及びb軸が 45° 又は 90° の整数倍で表される方向に面内配向した多結晶中間層を有する基板を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 ベーターベンが形成された中間層を有する基板を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の製造方法により得られる希土類系酸化物超電導体単結晶膜であって、その膜厚が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ であることを特徴とする超電導体単結晶膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【産業上の利用分野】 本発明は、希土類系酸化物超電導体単結晶膜の製造方法に係り、更に詳細には、膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 以上の比較的厚い単結晶膜及びその製造方法に関する。

【0002】 【従来の技術】 酸化物超電導体は、臨界温度以下では電気抵抗を発生することなく電流を流せるという性質を有する。実用化の観点では、臨界電流密度を向上させることが必要であり、活発な研究が行われている。そして、臨界電流密度の向上のためには、酸化物超電導体中に存在する粒界の除去、結晶性及び配向性の向上が必要であることが知られている。

【0003】 従来、スパッタ法、MBE(分子線エピタキシー)法により、酸化物超電導体の配向性を向上させた例が知られているが、この方法で作成した超電導体膜の厚みは $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、成膜速度が遅いため、更に厚い膜を形成させるには長時間成膜を行なうことが必要である。また、成膜時における酸化物超電導体の組成が変化し易いことや、装置が複雑で大型になるという欠点があった。

【0004】 一方、酸化物超電導体の単結晶を融液から析出させる方法としては、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の単結晶を融液から連続結晶引き上げ法で作製する方法が知られている(Y. Yamada et al, *Advances in Superconductivity V(1993, Springer-Verlag)* p. 561)。この際、種結晶としては、溶融凝固法で作製した $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ のバーレク体が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、酸化物超電導体をエレクトロニクスデバイス、又は線材等に応用する場合には、超電導性だけでなく、結晶性も重要な要因である。更に、数 μm 以上の膜厚が必要になるが、上記従来の技術では、結晶性が良好で、比較的厚い単結晶膜を形成することが困難であるという課題があつた。本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、結晶性に優れ、且つその厚みが比較的大きな希土類系酸化物超電導体の単結晶膜及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の中間層を有する基板を用い、液相エピタキシー作用を利用することにより、上記課題が解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】 従って、本発明の希土類系酸化物超電導体単結晶膜の製造方法は、次式

$REBa_2Cu_3O_{7-x}$

(式中の RE は、 Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb のうちの少なくとも1種、 X は、 $O \sim 1$ を示す。) で表される希土類系酸化物超電導体の単結晶膜を製造するに当たり、上記 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶の結晶軸の一つが基板面に垂直に配向し、且つ他の2つの結晶軸が基板面内において面内配向した多結晶中間層、を有する基板を用い、上記単結晶膜を、 RE 、 Ba 、 Cu 及び O 成分を含有する融液から上記基板上に析出させ成膜することを特徴とする。また、本発明の希土類系酸化物超電導体の単結晶膜は、上記製造方法により得られる希土類系酸化物超電導体単結晶膜であって、その膜厚が $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0008】

【作用】 本発明においては、特定の中間層を有する基板を用いることとしたため、結晶性に優れ、且つその厚みが比較的大きい希土類系酸化物超電導体の単結晶膜を得ることができ。かかる単結晶膜は、その厚みが $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であり、エレクトロニクスデバイスや線材等に容易に応用することができる。

【0009】 以下、本発明の単結晶膜の製造方法について、詳細に説明する。本発明の製造方法においては、特定期

の中間層を有する基板を用いる。この基板自体は、特に限定されるものではなく、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 $LaAlO_3$ 及び $NdGaO_3$ 等の単結晶基板、並びに YSZ 等の多結晶基板を例示できる。また、このような基板に白金、マグネシア及びアルミニナ製等のホルダーを連結した状態で、基板を、以下に説明する融液に浸漬し、単結晶膜の製造を行うのが好ましい。

【0010】次に、基板上に形成する上記中間層は、通常、製造せんとする単結晶膜の組成である $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ の組成を有する。この融液は、原料粉末を上記組成に調整してルツボに充填し、加熱して融解させることにより得ることができる。この融解の際、原料粉末は完全には融解されるものではなく、その一部及び又は反応生成物がルツボ底に残存していくてもよい。また、加熱温度は使用する

単結晶膜と中間層における RE は異なる必要はなく、多結晶質で十分である。この中間層の形成方法は、特に

限定されるものではなく、スペッタ法、プラズマ蒸着法、 MBE 法、 $MOCVD$ 法、レーザープレーリング法及び MOD 法等の公知の方法を例示できる。

【0011】この中間層は所定の配向性を有し、この配向性が $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶膜を製造する上で重要な要因となる。具体的には、この中間層を構成する $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶粒の結晶軸の1つが基板面に垂直に配向し、且つ、他の2つの結晶軸が、基板面内において面内配向していることが必要である。ここで、「結晶軸が、基板面内において面内配向する」とは、中間層の結晶粒が形成する平面のうち、基板面（表面）と平行な平面を考えたとき、当該平面内に存在する結晶粒の結晶軸が、基板面内の任意の方向に対し一定の角度をなす状態で、結晶粒が配置していることをいうものとする。

【0012】また、上記中間層の配向の態様としては、 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶粒の結晶軸の1つが基板面に垂直に配向し、且つ、他の2つの結晶軸が、基板面内において45°又は90°の整数倍で表される方向に面内配向しているのが好ましい。なお、この面内配向において、上記他の2つの結晶軸のうち、いずれか一方の結晶軸の配向方向は $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶系から一義的に定まるものである。更に、 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 結晶粒のc軸が基板面に垂直に配向し、且つ、a及びb軸が、基板面内において45°又は90°の整数倍で表される方向に面内配向しているのが一層好ましい。

【0013】また、この中間層には、エレクトロニクスデバイス等に適用できるバターンを設けることができ、このバターンは、中間層を基板表面上の一部に所望形状で設けたり（凹設）、中間層を基板表面上の全面に形成した後、この中間層を部分的且つ所望形状で除去する（凸設）ことにより設けることができる。なお、上述の凹設の中間層が存在しない場合には、 MgO 、 $SrTiO_3$ 等の単結晶基板上に所望の $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶膜を形成することはできない。

【0014】本発明の製造方法においては、上記中間層を有する基板を、 RE 、 Ba 、 Cu 及び O の成分を含有する融液に接触させて、基板上に $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶膜を析出させ、所望の $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶膜を成膜する。ここで、使用する融液は、 $RE : Ba : Cu = 1 \sim 10 : 20 \sim 50 : 50 \sim 80$ （モル比）の組成を有する。この融液は、原料粉末を上記組成に調整してルツボに充填し、加熱して融解させることにより得ることができる。この融解の際、原料粉末は完全には融解されてもよく、その一部及び又は反応生成物がルツボ底に残存していくてもよい。また、加熱温度は使用する

R₂Oの種類によって適宜変更することができるが、代表的に約900～1100°Cである。なお、使用するルツボの材質としては、アルミニナ、マグネシア、イットリヤ及び白金等を例示できる。

【0015】単結晶膜を成膜する際の融液の温度は、REの種類、成膜空間の雰囲気等により異なるが、代表的に、雰囲気が大気であり、REがYの場合には、980～1005°Cに制御するのが好ましい。また、基板と融液とを接触させる時間を見直すことができる。代表的に、成膜速度は数μm/mnである。膜厚は0.5～5.0μmとするのがよいが、デバイス等に適用する場合には1～200μmとするのが好ましい。0.5μm未満では膜厚の制御が困難であり、500μmを超えるとクラックや膜の剥離が発生し易くなるので好ましくない。更に、上記接触に際し、基板を回転させてもよく、この場合、基板の回転数は適宜変更できるが、50～350rpmとするのが好ましい。なお、上述の如く、基板と融液とを接触させた状態で回転させず又は回転させながら、基板を引き上げつて $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶膜を成膜してもよい。

【0016】【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例1）単結晶膜の作製は、ルツボ加熱用の電気炉と、基板を回転及び上下動かせる事のできる駆動部とを組み合わせた装置で行った。イットリア焼結体製のルツボに原料粉末を充填し1020°Cに加熱して溶融させ、融液を作成した。原料粉末としては、各酸化物を $Y : Ba : Cu = 5 : 35 : 60$ （モル比）となるよう混合し、800°Cで10時間仮焼したものを用いた。次いで、基板を融液に接触させ単結晶膜を育成させた。雰囲気は大気とし、基板は120rpmで回転させた。成膜時間は15分とした。成膜時における融液の温度（液相温度）は、1000°Cに制御した。

【0017】基板としては、 MgO （100）、 $SrTiO_3$ （100）、 $LaAlO_3$ （100）、 $NdGaO_3$ （110）の10×10×0.5mmの単結晶基板に $MOCVD$ 法により $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ を中間層として形成させたものを用いた。二

(4) のMOCSV法では、Y、Ba、Cuの β -ジケトン錯体を原料とし、圧力3torr、基板温度700°CでYBa₂Cu₃O_{7-x}中間層を形成した。この中間層の膜厚はO₄～O₅μm、組成はY:Ba:Cu=O₉～1.1:1.9～2.1:2.8～3.4であった。X線回折により分析すると、YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層は基板表面の垂直方向にc軸配向し、且つa又はb軸が90°方向に面内配向していた。なお、45°方向の面内配向も若干観察された。

【O018】YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層を有する上記の基板、即ち、上記MgO(100)、SrTiO₃(100)、LaAlO₃(110)、NdGaO₃(111)液からYBa₂Cu₃O_{7-x}膜の析出が認められた。元素分析の結果、組成比はY:Ba:Cu=1:2:3で、X線回折の結果からc軸配向していることが認められた。また、断面の観察より膜厚は、30μmで緻密であった。図1に、得られたYBa₂Cu₃O_{7-x}膜のX線背面ラウエ写真を示す。スポット(ラウエ斑点)が、YBa₂Cu₃O_{7-x}単結晶の対称性に合致して現わっていることから、融液から成膜した膜は単結晶であることが分かった。この単結晶膜を500°C、40時間の酸素中でアニールすることにより得られた単結晶膜のT_cは、80～85Kを示した。

【O019】(比較例1) YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層を有するMgO(100)、SrTiO₃(100)、LaAlO₃(100)の10×10×0.5mmの基板を作製した。これら基板のYBa₂Cu₃O_{7-x}中間層は、基板温度600°CのMOCSV法で形成した。X線回折によると、このYBa₂Cu₃O_{7-x}中間層は非常に弱いc軸配向性しか有さず、基板面内においてはa及びb軸の方向はランダムであり面内配向はしていなかつた。

【O020】これら基板を用い、実施例1と同様に融液からYBa₂Cu₃O_{7-x}を成膜したところ、YBa₂Cu₃O_{7-x}単結晶膜は析出しなかった。また、YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層を有しないMgO(100)、LaAlO₃(100)の10×10×0.5mmの基板を用いて実施例1と同様に融液からYBa₂Cu₃O_{7-x}を成膜した場合も、単結晶膜は成膜せず、Ba-Cu-O組成の第2相が析出した。

【O021】(実施例2) SrTiO₃(100)基板上にMOD(metal-organic deposition)法によって中間層を形成させた。このMOD法では、Y、Ba、Cuのナフテン酸塩のトルエン溶液をY:Ba:Cu=1:2:3、1となるよう混合し、これを基板上に500°Cのrpmのスピンドルによって塗布し大気中500°C

で加熱した。スピンドルによる塗布と加熱を5回繰り返した後、基板を酸素分圧3×10⁻⁴atm中(全压1atm)790°Cで5時間加熱し、O₅μm膜厚を有し、c軸配向した中間層を有する基板を作製した。X線回折によると、YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層はc軸配向し、またa又はb軸は90°方向に面内配向していた。この基板を用い、実施例1と同様に融液から単結晶膜を成膜した。成膜時間5分で膜厚8μmの単結晶膜が得られた。500°C、40時間の酸素中アニールにより得られた単結晶膜のT_cは84Kを示した。

【O022】(比較例2) MgO(100)基板を用いた以外は実施例2と同様に中間層を形成させた。但し、X線回折によると、YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層はc軸配向していたが、a及びb軸の方向はランダムであり面内配向はしていなかつた。この基板に、実施例1と同様に融液からYBa₂Cu₃O_{7-x}を成膜すると、YBa₂Cu₃O_{7-x}単結晶膜は成膜せず、多結晶のYBa₂Cu₃O_{7-x}とBa-Cu-O組成の第2相が析出した。

【O023】(実施例3) 実施例1と同様の操作を行ひ、YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層を有するMgO基板をMOD法によつて作製した。X線回折によるとYBa₂Cu₃O_{7-x}中間層はc軸配向し、また90°方向に面内配向していた。この中間層の膜厚は、O₃μmであった。得られた基板をエッチング処理し、YBa₂Cu₃O_{7-x}中間層を2×8mmの長方形となるよう加工した。この基板を実施例1と同様に融液と接触させ、融液からYBa₂Cu₃O_{7-x}を成膜させた。この結果、YBa₂Cu₃O_{7-x}膜は2×8mmの長方形の上に析出し、2mm×8mm×30μmのYBa₂Cu₃O_{7-x}単結晶膜が形成された。一方、この長方形の外側にはYBa₂Cu₃O_{7-x}単結晶膜が成長しなかつた。この基板を500°C、40時間酸素中でアニールし、T_cを測定したところ長方形部分において84Kを示した。

【O024】【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特定の中間層を有する基板を用い、液相エピタキシー作用を利用することとしたため、結晶性に優れ、且つその厚みが比較的大きな希土類系酸化物超電導体の単結晶膜及びその製造方法を提供することができる。即ち、本発明によつて、O₅～10μmあるいは数10μmの膜厚を有する酸化物超電導体の単結晶膜が容易に形成できる方法が提供される。また、本発明の単結晶膜は、エレクトロニクスデバイス用の基板として用いたり、超電導線材として応用することができる。

【図面の簡単な説明】
【図1】融液から成膜したREBa₂Cu₃O_{7-x}単結晶膜の背面反射ラウエ法によるX線写真である。

